

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—86980

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月15日

C 09 K 3/18

7229—4H

// C 08 J 7/04

7415—4F

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 防滴処理方法及び防滴剤

⑯ 発明者 池田厚

横浜市戸塚区和泉町4735

⑰ 特 願 昭54—163480

⑰ 出 願 人 タイホー工業株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)12月18日

東京都港区高輪2丁目21番44号

⑲ 発明者 近常恵三

⑳ 代理人 弁理士 福田信行 外2名

大阪市淀川区宮原町1—12—14

明 細 書

1. 発明の名称

防滴処理方法及び防滴剤

2. 特許請求の範囲

(1) シリカを一般式 $X-Si-Y$ (ただし X はアミノ基を1個以上含む炭化水素基、Y はアルコキシ基、アロキシ基、アミノ基、ハロゲン基のいずれか) で表示される有機シラン化合物で処理した反応生成物を疎水性の合成樹脂面に接触させて親水性とし、水蒸気が合成樹脂面で凝結した結露水を流水状にするようにしたことを特徴とする合成樹脂面の防滴処理方法。

(2) シリカと一般式 $X-Si-Y$ (ただし X はアミノ基を1個以上含む炭化水素基、Y はアルコキシ基、アロキシ基、アミノ基、ハロゲン基のいずれか) で表示される有機シラン化合物との反応生成物を有効成分とし、これを水中に分散させたコロイド溶液からなる合成樹脂面の防滴剤。

脂面の防滴剤。

3. 発明の詳細な説明

この発明は合成樹脂製フィルム、シート、パネル又はガラス、金属などの表面を合成樹脂で処理した面(以下合成樹脂面という)に接触させるだけで持続性の高いすぐれた防滴性を与える防滴剤に関するものである。

周知の様に農作物や魚類などが栽培、養殖されている農水産用ハウスでは透明又は半透明の合成樹脂フィルム類が被覆材として使用されている。この被覆材は硬質或いは軟質の塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合物製のフィルムやシート、又はガラス繊維で強化したアクリル樹脂、ポリエステル樹脂のシートやパネルで、その表面はほとんどが疎水性である。このようなハウスにおいて、内部を栽培や養殖に適する温度になるように外気温より高くすると、合成樹脂板の内面が結露する。結露により生じる水滴は大小にかかわらず日光の透過を防ぎ、また水滴が生長すると滴下して

BEST AVAILABLE COPY

農作物や魚類の生育に種々の障害をもたらす。又、合成樹脂製或いは合成樹脂で表面処理したガラス製のメガネやカメラなどのレンズは、湿度の高いところで微細な水滴の付着によつて曇ることは日常よく経験する。これらの防曇、防滴対策としては従来から各種の界面活性剤やその他の薬剤をあらかじめ合成樹脂に混入したり、又は合成樹脂面に塗布している。しかしこれらの方法には次の様な欠点がある。

- (1) アニオン、ノニオン、カチオンの各界面活性剤を防滴剤とすれば、水溶性なので結露水により合成樹脂面から流出しやすく、効果の持続性が乏しい。
- (2) 合成樹脂中の可塑剤、安定剤などが移行、揮散して表面に吐出したり再凝縮し、又は各種作業により飛散する油剤、塵埃その他の汚染成分が合成樹脂面に付着すると合成樹脂面が常に疎水性表面となるので、合成樹脂にあらかじめ防滴剤などを混入しても、合成樹脂本体の機械的、物理的可使用寿命に充分見合

の合成樹脂面に対する濡れが良く、かつ付着力が強いので防滴処理可能な対象範囲が広い。即ち前記した農水産用ハウス、メガネ、ゴーグル、建築物の窓、自動車用ガラスなど各種の材質に対し、処理面が乾燥、湿潤いずれの状態であっても噴霧、散布、塗布などにより直接付着することができ、たとえ処理面が油成分や塵埃で汚染されていたり効果を失つた防滴剤が付着していても、ほとんどの場合、これらの付着物をあらかじめ除去しなくてもよい。

本発明はシリカと有機シラン化合物の反応生成物で、疎水性の合成樹脂面を処理して親水性とし、合成樹脂面で水蒸気が結露し滴下することを防ぐ方法及びシリカと有機シラン化合物との反応生成物を有効成分とする防滴剤に関するものである。

さらに詳しくは $X-Si-Y$ 。(ただし X はアミノ基を1個以上含む炭化水素基、 Y はアルコキシ基、アロキシ基、アミノ基、ハロゲン基のいずれか) として特定される有機シラン化合物を

期間だけ防滴性を維持するのが困難である。

したがって合成樹脂面の汚染防止の作用をもたせながら防滴性保持時間の延長を図り、仮に防滴効果が低下した場合直ちに再処理可能なことが要望される。

かくして本発明者等は上記要望に応ずるべく各種検討を重ねた結果本発明の完成に達したものである。

本発明の第1の特徴は合成樹脂面に対する防滴作用が強く、防滴性の持続期間が著しく延長されたことにある。本発明の他の特徴は塗布量が少量で、合成樹脂面に薄膜層を形成するだけで十分な防滴効果を発揮するので、合成樹脂面の透明性を損うことがないことにある。本発明の他の特徴は処理作業が極めて簡単なことにある。例えば現場で原液を水で希釈したり、又はあらかじめ水で希釈した液を合成樹脂面に噴霧、散布又は塗布するだけでよく、加熱や乾燥などの後処理をしなくても直ちに防滴効果を発揮することができる。本発明の他の特徴は各種材質

用い、シリカとの反応生成物でこれを水溶性高分子物質、界面活性剤、水溶性有機溶剤の1種又は2種以上を混合又は混合しないで水中に分散させてなる防滴剤を用いて合成樹脂面を処理するものである。そして上記反応生成物はシリカが0.01~3.0モル分の有機シラン化合物で処理されたもので、分散媒が水であるコロイド溶液(以下単コロイド溶液という)には前記反応生成物とシリカと有機シラン化合物とが存在する。

本発明におけるシリカは水中に分散して単コロイド溶液を形成する平均粒子径0.1~50 μ の基本単位 SiO_2 の微粒子であるが、実際の使用に際してはシリカと呼称して市販されているシリカ微粉体を水中に分散して使用するか、又は他の公知の方法により製造された固形分濃度10~40重量%の所謂シリカゾルを原料として使用するのがよい。

本発明において特有の一般式を有する有機シラン化合物としては次に例示するものがある。

- (i) $H_2N(OH)_2Si(OOH)_2$

- (2) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (3) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (4) $\text{H}_2\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (5) $(\text{HOCH}_2)_3\text{NCNH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (6) $(\text{HOCH}_2)_3\text{N}-\text{O}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (7) $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 (8) $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

上記したいずれの有機シラン化合物も容易に加水分解し、加水分解したときコロイダルシリカの粒子表面に共有結合乃至は物理的吸着して最外層に有機シリカ層が形成されるのである。

一方、水溶性高分子物質、界面活性剤、水溶性有機溶剤は合成樹脂面に噴霧、散布、塗布などしたとき、合成樹脂面に対する濡れをさらに向上させるとともに主成分を全面に均しく展着させるためのものであつて、水溶性高分子物質

散液としてシリカゾルを供給し、有機シラン化合物を添加して50～70℃で加熱しながら攪拌する。シリカと有機シラン化合物との混合物を加熱しながら十分に攪拌すると両成分の反応は完了して一部が縮合付加物となり、全体として均一なコロイド溶液となる。このコロイド溶液に必要に応じてシリカに対する固形分重量比が0.5～20%程度となるように水溶性高分子物質を加えて攪拌し、更に展着性を望むならシリカに対する固形分重量比が0.05～2%程度の界面活性剤、更には水溶性有機溶剤を添加して攪拌する。しかし界面活性剤や水溶性有機溶剤を多量に添加すると合成樹脂面に付着したとき防滴効果の持続性を損うことが有り、展着性と持続性との調和を考慮すれば水溶性高分子物質のみをシリカに対して固形分重量比において1～10%添加するのが好ましい。

本発明の防滴剤はシリカと有機シラン化合物とを、シリカに対する有機シラン化合物が固形分モルで0.01～3%、好ましくは0.05～1%で反

の好ましい例としてはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルローズ、ソジウムカルボキシメチルセルローズなどで代表される非解離性若しくは高分子アニオンを生成する解離性高分子物質である。また界面活性剤の好ましい例としてはポリオキシエチレンモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル、N-アルキルポリオキシエチレンパーフルオロアルキルスルホンアジド、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩、長鎖アルキル硫酸エステル塩、長鎖アルキルアリル硫酸エステル塩、パーフルオロアルキル硫酸エステル塩、長鎖アルキルスルホン酸塩などで代表される非イオン又はアニオン型界面活性剤であり、水溶性有機溶剤の好ましい例としてはグリシドール、エチルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールなどで代表されるものである。

本発明の防滴剤は極めて簡単に製造することができる。例えば攪拌機を有する槽にシリカ分

応させて得られる縮合付加物（有機シラン化合物が表面に結合したシリカ）を主成分とするが、有機シラン化合物がシリカに対して0.01モルより少ない場合には合成樹脂面に対するシリカ粒子の固着性はほとんど変化しないが有機シラン化合物による持続性向上の効果があらわれなくなる。そして3モルより多くしても有機シラン化合物によるそれ以上の持続性の向上が認められないし、しかも有機シラン化合物同志相互の縮合によつて粗大不溶物を形成し、合成樹脂面に付着後結晶析出などの不都合を生じることがある。

したがつて本発明においてはシリカと有機シラン化合物との配合比が上記のように特定される。

本発明の防滴剤を使用するには、シリカ固形分濃度が0.05～2重量%、一般的には0.1～1重量%となるように水で希釈し、合成樹脂面1㎡についてシリカ固形分が0.05～0.5g含有するように50ml以上を噴霧、散布、塗布したり、或

BEST AVAILABLE COPY

いは溶液に浸漬する。噴霧する場合に希釈液をエアースプレー缶に入れて行うことができ、散布したり塗布するのは従来から行われている公知の手段を利用する。そして合成樹脂面が汚染していたり水分が付着していれば、乾燥面若しくは清浄面に対する場合より濃度を高くするのが好ましい。このように合成樹脂面に防滴剤を付着させた後は加熱したり乾燥させることなく直ちに防滴機能を長期間保持させることができる。

(防滴性能の試験方法)

図面は本発明の防滴剤の性能を判定する試験装置である。この図においてAは上面が開放した水蒸気発生槽(30×30×30cm)で、深さ20cmの水量を保つて90±2℃に加熱する。上記した水蒸気発生槽Aの上面に網を置き、その上に内部を透視できる下面開放のガラス箱B(32×32×30cm)を載置する。ガラス箱Bの中央部には試験片取付箱C(20×20×20cm)を置き、該取付箱Cの側壁に設けた窓D(6×14cm)に被試

験用フィルム又はパネル、シートを取り付けるとともに、取付箱Cの内部に20±2℃の水を満たして流す。

ガラス箱Bと取付箱Cとに挟まれた空間の水蒸気室Eは温度55～60℃で関係湿度が概々100%に達する。この環境に面する試験片には連続的に水蒸気が凝縮するが、水滴付着面積が全面積の20%に達するまでの時間を測定して防滴性持続時間とする。

以下実施例に示す防滴持続時間は全て上記の方法により測定した。

実施例 1

シリカコロイド水溶液(日産化学工業(株)製スノーテックスC、SiO₂含有量20%、pH 8.5～9.0)85部を加熱可能な容器に採取し、攪拌を続けながらγ-アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製品KBE 903)0.5部を徐々に添加する。添加後徐々に加温し、50～80℃に液温を保ち、60分間攪拌後、水14.5部を加え、固形分濃度17.5重量%

の均質な変性シリカ溶液100部を得た。得られた反応生成液を水で90倍に希釈し、固形分濃度0.2重量%の防滴剤を得た。

実施例 2

ケイ酸ナトリウム(Na₂SiO₃)の20重量%の水溶液を陽イオン交換樹脂(USA. ロームアンドハース社製、アンバーライトIRC-50)で処理し、SiO₂含有量10重量%のシリカ溶液を得た。溶液は直ちにアンモニア水でpH 8.5～9.0に調整し、得られたシリカ溶液85部を採取し、実施例1と同じ装置でN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカ(株)製A1120)0.2部を添加し、実施例1と同様に操作し、水14.8部を加えて固形分濃度8.7重量%の均質な変性シリカ溶液100部を得た。得られた反応生成液を水で40倍に希釈し、固形分濃度0.2重量%の防滴剤を得た。

実施例 3

シリカコロイド溶液(日産化学工業(株)製

スノーテックス20、SiO₂含有量20重量%)85部とγ-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン(U.C.C社製シランA187)0.4部を実施例1と同操作により均質に反応せしめ、これに、ポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株)製、ゴーセノールGH17)1.5部と非イオン界面活性剤(丸菱油化(株)製品、バル-3608、ノニルフエノール1モルとエチレンオキシド8モルの縮合物)0.1部とを予め13部の水に溶解した水溶液を加え、10～15分攪拌して固形分濃度19.0重量%の均一なコロイド溶液100部を得た。このコロイド溶液を水で100倍に希釈し、固形分0.2重量%の防滴剤を得た。

実施例 4

実施例1で用いた装置に水70部を秤取し、モノエタノールアミン0.2部を加えてpH 8.5の水溶液を調整し、この中に攪拌しながらシリカ微粒子(日本アエロジル製品、アエロジル200)10部を徐々に投入して均質なシリカコ

ロイド溶液を製造した。このシリカコロイド溶液を実施例1と同様にしてγ-アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業(株)製品 KBE 903）0.3部を加えて加熱攪拌溶解して反応生成物を得た。これに、ポリビニルアルコール（日本合成化学工業(株)製ゴーセノール GH 17）1部と非イオン界面活性剤（第一工業製薬(株)製、ノイゲン EA 130T）0.1部とを水18.4部に予め溶解した水溶液を加えて15分間加熱、攪拌して固形分濃度11.6重量%の乳白色半透明コロイド溶液100部を得た。これを水で60倍に希釈し、固形分濃度0.2重量%の防滴剤を得た。

比較例 1

ゴーセノール GH-17 10 重量%

ニツサンカチオン AB 5 重量%

水 85 重量%

上記固形分濃度15重量%の組成液を75倍に希釈して、固形分濃度0.2重量%の試験液を得た。

ネオゲン T：第一工業製薬(株)製

ドデシル、ベンゼン、スルホン酸トリエタノールアミン塩

比較例 3

スノーテックス O 80 重量%

バルー 3608 1.5 重量%

ゴーセノール GH-17 1 重量%

水 17.5 重量%

上記固形分濃度18.5重量%の組成液を90倍に希釈して、固形分濃度0.2重量%の試験液を得た。

品名の説明

スノーテックス O：日産化学(株)製 SiO_2 20重量%、pH 8.7のシリカコロイド溶液

バルー 3608：丸菱油化(株)製、ノニルフェノール1モルと、エチレンオキサイド8モルの縮合物

ゴーセノール GH-17：日本合成化学工業

品名の説明

ゴーセノール GH-17：日本合成化学工業(株)製

ポリビニルアルコール

ニツサンカチオン AB：日本油脂(株)製

オクタデシルトリメチルアンモニウムク

ロライド

比較例 2

スノーテックス O 80 重量%

ネオゲン T 3 重量%

水 17 重量%

上記固形分濃度19重量%の組成液を95倍に希釈して、固形分濃度0.2重量%の試験液を得た。

品名の説明

スノーテックス O：日産化学(株)製 SiO_2

20重量% pH 3.5のシリ

カ、コロイド溶液

(株)製

ポリビニルアルコール

以上実施例1～4と比較例1～3の防滴剤を厚さ0.1mmの軟質ポリ塩化ビニルフィルムおよび厚さ1.2mmのポリメタアクリル酸メチル板に50ml/㎡の割合で散布して試験片とし、前述の方法により防滴持続時間を測定し、その結果を表1に示す。

表 1

試験番号	防滴持続時間 (hr)	
	軟質ポリ塩化ビニル	ポリメタアクリル酸メチル
1(実施例1)	850	900
2(実施例2)	620	520
3(実施例3)	850	930
4(実施例4)	540	620
5(比較例1)	12	30
6(比較例2)	1以内	1以内
7(比較例3)	1以内	1以内
BLANK	0	0

4. 図面の簡単な説明

図面は防滴性能試験装置の概略図である。

特許出願人 タイホー工業株式会社

代理人 弁理士 福田 信 行

代理人 弁理士 福田 武 通

代理人 弁理士 福田 賢 三

